

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-028783

(43)Date of publication of application : 31.01.1992

(51)Int.Cl.

C09J175/04

C09J175/04

(21)Application number : 02-132982

(71)Applicant : SUNSTAR ENG INC

(22)Date of filing : 23.05.1990

(72)Inventor : MORI MASAHIRO
UKAI MASAKI

(54) REACTIVE HOT-MELT ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject adhesive having good instantaneous adhesive strength and processing life after coated, by compounding an urethane polymer prepared from soft segments comprising a specific polymerpolyol and hard segments comprising a low mol.wt. glycol.

CONSTITUTION: The objective adhesive comprises an urethane prepolymer which is prepared by chain-elongating a main chain skeleton with a 2-6C low mol.wt. glycol and a polyisocyanate compound and has remaining terminal active NCO group, the main chain skeleton being composed from an amorphous or low Tg polymerpolyol preferably selected from polyetherpolyol, polyesterpolyol, (hydrogenated)polybutadiene glycol and (hydrogenated) polyisoprene glycol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-28783

⑤Int. Cl.⁵

C 09 J 175/04

識別記号

JFB A
JFD B

庁内整理番号

7602-4J
7602-4J

④公開 平成4年(1992)1月31日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

④発明の名称 反応性ホットメルト型接着剤

②特 願 平2-132982

②出 願 平2(1990)5月23日

⑦発明者 森 正 仁 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内
⑦発明者 鶴 飼 正 樹 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内
⑦出願人 サンスター技研株式会 大阪府高槻市明田町7番1号
社
⑦代理人 弁理士 青山 葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

反応性ホットメルト型接着剤

2. 特許請求の範囲

1. 非結晶性もしくは低T_gのポリマーポリオールで構成される主鎖骨格を有し、該主鎖骨格を炭素数2～6の低分子量グリコールとポリイソシアネート化合物で鎖長延長し、かつ末端活性NCO基が残存したウレタンプレポリマーから成ることを特徴とする反応性ホットメルト型接着剤。

2. 非結晶性もしくは低T_gのポリマーポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエングリコール、ポリイソプレングリコール、水添ポリブタジエングリコールおよび水添ポリイソプレングリコールの中から選ばれる請求項第1項記載の反応性ホットメルト型接着剤。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は反応性ホットメルト型接着剤、更に詳

しくは、分子中に非結晶性もしくは低T_g(ガラス転移点)のポリマーポリオールからなるソフトセグメントと低分子量グリコールからなるハードセグメントとを配列したウレタンプレポリマーを含むることにより、瞬間接着強度(初期接着強度)と塗布後の可使時間の両方を満足した反応性ホットメルト型接着剤に関する。

従来技術の発明が解決しようとする課題

従来の反応性ホットメルト型接着剤としては、たとえばポリエステルポリオールと過剰量のポリイソシアネート化合物の反応により得られる、分子末端に活性NCO基を有するウレタンプレポリマーを成分とするものが知られており、この接着剤は該ウレタンプレポリマーの湿気架橋により、耐熱性や接着強度が発現する。しかし、この場合T_gの高いポリエステルポリオールを用いた場合、接着剤塗布後の冷却により瞬時の接着強度は得られるものの、塗布後の可使時間が短くなる。逆にT_gの低いポリエステルポリオールを用いた場合は、接着強度の発現性が遅いという欠点があった。

このため、これら2種以上のポリエステルポリオールを併用し、初期接着強度の発現性を犠牲にしつつ、塗布後の可使時間を長くする手法が一般的に採用されていた。

課題を解決するための手段

本発明者らは、かかる湿気架橋による反応性ホットメルト型接着剤における瞬間接着強度の発現と、塗布後の可使時間延長の両局面を満足すべき鋭意検討を進めたところ、非結晶性もしくは低T_gのポリマーポリオールを主鎖ベース(ソフトセグメント)とし、その分子中(分子末端、分子内)に低分子量グリコールとポリイソシアネート化合物の反応で生じた高密度ウレタン結合含有セグメント(ハードセグメント)を導入すれば、ウレタン結合部の分子間相互作用により初期見掛け上の架橋がなされ、塗布後の可使時間が短縮されることなく、初期から十分な接着強度が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、非結晶性もしくは低T_gのポリマーポリオールで構成される主鎖骨格を有

し、該主鎖骨格を炭素数2～6の低分子量グリコールとポリイソシアネート化合物で鎖長延長し、かつ末端活性NCO基が残存したウレタンプレポリマーから成ることを特徴とする反応性ホットメルト型接着剤を提供するものである。

本発明におけるポリマーポリオールとしては、ポリエーテルポリオール(たとえば活性水素2個以上を有するエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルアミン、プロピルアミンなどの低分子量活性水素化合物の存在下に、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドの開環重合によって得られるポリオキシエチレン-プロピレンポリオール、およびテトラヒドロフランの開環重合によって得られるポリオキシテトラメチレングリコール)、ポリエステルポリオール(たとえばフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などの多塩基酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの多価アルコールとの反応、あるいは

多価アルコールにε-カプロラクトンなどの開環重合によって製造)、ポリブタジエングリコール、ポリイソプレングリコール、水添ポリブタジエングリコール、水添ポリイソプレングリコール等が挙げられ、これらの中から非結晶性もしくは低T_g(一般にT_g-40～+20℃)のものを選択する。かかるポリマーポリオールは、後述の如くウレタンプレポリマー分子中のソフトセグメントを構成し、塗布後の可使時間延長に寄与する。

本発明における炭素数2～6の低分子量グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタングリコール、1,5-ペンタングリコールおよび1,6-ヘキサングリコールが挙げられる。かかる低分子量グリコールは、ウレタンプレポリマー分子中のハードセグメントを構成し、初期接着強度の発現に寄与する。

本発明におけるポリイソシアネート化合物としては、たとえばトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシア

ネート、2,4,4'-または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンタジイソシアネート、1,6-ヘキサジイソシアネート(HDI)、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、1,3-シクロヘキサジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル2,4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル2,6-シクロヘキサジイソシアネート、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トリレンジイソシアネート、ジアニンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-または1,4-キシリレ

ンジイソシアネート、 ω, ω' -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン等が挙げられる。

本発明におけるウレタンプレポリマーは、上述のポリマーポリオール、低分子量グリコールおよびポリイソシアネート化合物を用い、たとえば以下の手順に従って製造することができる。

まず、低分子量グリコールに過剰量のポリイソシアネート化合物を、通常 NCO/OH 比が1~2となるように反応させて鎖長延長部のハードセグメント(通常、分子量10000以下、好ましくは5000以下)を形成する。反応は通常、50~100℃、2~12時間の条件で行う。

次に、ポリマーポリオールを配合し、通常50~120℃で2~12時間反応させることにより、ソフトセグメント(通常、分子量1000以上、好ましくは10000以上)を形成する。このようにして、ソフトセグメントの両末端あるいは分子内にハードセグメントが鎖長延長した状態で配列して成り、末端活性 NCO 基を0.05~2.5%含有するウレタンプレポリマーが得られる。な

料、硬化触媒、貯蔵安定剤、老化防止剤等を適量配合した系で構成される。

発明の効果

以上の構成から成る本発明接着剤は、分子中に特定のソフトセグメントとハードセグメントを含有するウレタンプレポリマーを主成分とし、その両セグメントの機能に基づき、初期接着強度の発現と、塗布後の可使時間延長が可能となる。

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1

1,4-ブタングリコール100gと1,6-ヘキサンジイソシアネート(HDI)280gを80℃で4時間反応させた後、ポリエーテルポリオール(三井東圧化学(株)製、ポリエーテルDIOI-3000)830gを加え、120℃で4時間反応させて活性 NCO 基含有量1.9%のウレタンプレポリマーを得る。

実施例2

1,4-ブタングリコール100gと4,4'-ジ

お、ソフトセグメントの分子量を10000以上とするため、ポリマーポリオールを、予めポリイソシアネート化合物で多量化した用いてもよい。

たとえば、まずソフトセグメントのポリマーポリオールに過剰量のポリイソシアネート化合物を配合し($\text{NCO}/\text{OH}=1$ 以上)、50~100℃で2~12時間反応させプレポリ化した後、低分子量グリコールを配合し(残存 $\text{NCO}/\text{OH}=1$ ~2)、必要に応じポリイソシアネート化合物を配合し、50~120℃で2~12時間反応させて、目的のウレタンプレポリマーを得ることができる。

また、上述の三成分を2段階で反応させる必要はなく、所定量の活性 NCO 基が残存するように三成分を配合せしめ、これらを一括反応させることによっても、目的のウレタンプレポリマーを得ることができる。

本発明に係る反応性ホットメルト型接着剤は、上記ウレタンプレポリマー単独またはこれに必要な応じて通常の可塑剤、粘着付与剤、充填剤、顔

フェニルメタンジイソシアネート(MDI)370gを80℃で4時間反応させた後、 $T_g=20^\circ\text{C}$ のポリエステルポリオール(ユニチカ(株)製、エリテルUE-3400)4630gを加え、120℃で6時間反応させて活性 NCO 基含有量0.30%のウレタンプレポリマーを得る。

実施例3

1,4-ブタングリコール100gとMDI417gを80℃で4時間反応させた後、ポリブタジエングリコール(出光石油(株)製、Poly bd R-45HT)670gを加え、120℃で4時間反応させて活性 NCO 基含有量1.7%のウレタンプレポリマーを得る。

比較例1

実施例1と同じポリエーテルポリオール(ポリエーテルDIOI-3000)100gにHDI13gを加え、80℃で8時間反応させて活性 NCO 基含有量3.3%のウレタンプレポリマーを得る。

比較例2

実施例2と同じTg-20℃のポリエステルポリオール(エリーテルUE-3400)100gにMDI 2.3gを加え、120℃で8時間反応させて活性NCO基含有量0.4%のウレタンプレポリマーを得る。

比較例3

Tg45℃のポリエステルポリオール(ユニチカ(株)製、エリーテルUE-3300)100gにMDI 7.2gを加え、140℃で8時間反応させて活性NCO基含有量1.2%のウレタンプレポリマーを得る。

上記実施例1～3および比較例1～3のウレタンプレポリマーを用い、これらをそれぞれ25×100mmのキャンパス(綿布)2枚に対し140℃で溶融塗布し、塗布直後または塗布後20℃で10分放置してから、両キャンパスを貼合せ、5kgローラーで圧縮する。剥離強度(kg/25mm)と耐熱クリープ長(mm)を測定し、結果を表1に示す。なお、剥離強度は引張速度200mm/分でT字剥離強度を測定する。

表1

			実施例			比較例		
			1	2	3	1	2	3
塗布直後	剥離強度 (kg/25mm)	初期①	2.8	4.2	2.4	0.2	0.8	3.3
		常態②	7.6	8.2	7.9	6.8	8.0	8.4
	耐熱クリープ長③ (mm)		0	0	0	0	0	0
塗布後20℃×10分放置	剥離強度 (kg/25mm)	初期①	3.2	5.0	3.8	0.2	0.6	0
		常態②	7.8	8.1	7.8	6.5	8.2	0
	耐熱クリープ長③ (mm)		0	0	0	0	0	落下

注)

①: 貼合せ、5分後に測定

②: 貼合せ、20℃、65%RH×168時間養生後に測定

③: 貼合せ、20℃、65%RH×168時間養生し、次いで80℃雰囲気中100g/25mm荷重で24時間後の剥離長さ(T字)を測定